

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-209153

(43)Date of publication of application : 26.07.1994

(51)Int.Cl.

H05K 3/28  
H05K 1/03  
// C08G 59/18  
C08L 63/00

(21)Application number : 05-267055

(71)Applicant : INTERNATL BUSINESS MACH CORP &lt;IBM&gt;

(22)Date of filing : 26.10.1993

(72)Inventor : DAY RICHARD A  
GLATZEL DONALD H  
MERTZ JOHN R  
ROTH JOEL L  
RUSSELL DAVID J  
SIMPSON LOGAN L

(30)Priority

Priority number : 92 976115 Priority date : 13.11.1992 Priority country : US

## (54) SUBSTRATE FOR CIRCUIT

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve a coating resolution with an epoxy resin that is subjected to cation polymerization such as solder mask, dielectric, and etch resist as a main constituent.

CONSTITUTION: A coating with an epoxy resin that is subjected to cation polymerization as a main constituent is combined with a normal epoxy glass substrate that is cured by a curing agent that does not generating a base-reaction product. A coating that can form a light image is preferable. A coating material includes polyol epoxy resin with approximately 10-90 wt.% or preferably approximately 28-57 wt.% and bromide epoxy resin with approximately 10-90 wt.%, preferably approximately 43-72 wt.%. Polyepoxy resin or epoxy cresol novolak resin may be added by arbitrary selection. The polyepoxy resin can be added by an effective amount or less than 90% of resin system and epoxy cresol novolak resin can be added up to approximately 80%, thus obtaining a coating composition with a high resolution that can be used for a soldering mask.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.10.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2868984

[Date of registration] 25.12.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-209153

(43)公開日 平成 6 年(1994) 7 月26日

(51)IntCl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 3/28	D	7511-4E		
1/03	D	7011-4E		
// C 0 8 G 59/18	NKK	8416-4 J		
C 0 8 L 63/00	N J M	8830-4 J		

審査請求 有 請求項の数15 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平5-267055

(22)出願日 平成 5 年(1993)10月26日

(31)優先権主張番号 9 7 6 1 1 5

(32)優先日 1992年11月13日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシー  
ズ・コーポレーション

INTERNATIONAL BUSIN  
ESS MASCHINES CORPO  
RATION

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州

アーモンク (番地なし)

(72)発明者 リチャード・アレン・デイ

アメリカ合衆国13862、ニューヨーク州ホ

イットニー・ポイント、コリンズ・ストリ  
ート 7303

(74)代理人 弁理士 合田 深 (外 3 名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 回路用基板

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、はんだマスク、誘電体、エ  
ッチ・レジストなど陽イオン重合したエポキシ樹脂を主  
成分とするコーティングの解像度を改善することにあ  
る。

【構成】 陽イオン重合したエポキシ樹脂を主成分とす  
るコーティングを、塩基性反応生成物を生成しない硬化  
剤で硬化させた通常のエポキシ・ガラス基板と組み合わ  
せる。コーティングは光結像可能なものが好ましい。コ  
ーティング材料は、約10ないし90重量%、好ましく  
は約28ないし57重量%のポリオールエポキシ樹脂  
と、約10ないし90重量%、好ましくは約43ないし  
72重量%の臭素化エポキシ樹脂を含む。任意選択で、  
ポリエポキシ樹脂またはエポキシ・クレゾール・ノボラ  
ック樹脂を添加してもよい。ポリエポキシ樹脂は、有効  
な量ないし樹脂系の90%未満、エポキシ・クレゾール  
・ノボラック樹脂は約80%まで添加することができ  
る。

【効果】 本発明によれば、はんだマスクに使用する解  
像度の高いコーティング組成物が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 a. 硬化したエポキシ・ガラス基板と、  
b. 上記基板上に設けた陽イオン重合させたエポキシ樹脂コーティングとを備え、  
上記基板が実質的に上記エポキシ樹脂中のエポキシド酸素より塩基性が大きい遊離化合物を含まないことを特徴とする、回路板。

【請求項2】 コーティングが、

a. i. 分子量が約10,000ないし130,000のポリオール樹脂約10ないし90重量%と、  
ii. 分子量が約600ないし2500の臭素化エポキシ樹脂約10ないし90重量%とを含む固体を有するエポキシを主体とする樹脂系と、  
b. 約0.1ないし約1.5重量部の、化学線に露出すると上記エポキシ樹脂系中で重合を開始する、陽イオン性フォトリソグロウイング剤とを含み、  
上記樹脂系が、さらに厚み50μmの皮膜で330ないし700nmの領域での光の吸収が0.1未満であることを特徴とする、  
請求項1に記載の回路板。

【請求項3】 さらに、分子量が約4000ないし10,000のポリエポキシ樹脂を有効な量ないし約90%含むことを特徴とする、請求項2に記載の回路板。

【請求項4】 さらに、平均分子量が約1000ないし1500のエポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂を有効な量ないし樹脂重量の約80%含むことを特徴とする、請求項3に記載の回路板。

【請求項5】 約30%のポリオール樹脂、約45%の臭素化エポキシ樹脂、約25%のポリエポキシ樹脂、および約5重量部のスルホニウム塩イニシエータが存在することを特徴とする、請求項3に記載の回路板。

【請求項6】 約36%のポリオール樹脂、約64%の臭素化エポキシ樹脂、および約5重量部のスルホニウム塩イニシエータが存在することを特徴とする、請求項1に記載の回路板。

【請求項7】 エポキシ・ガラス基板が、フェノールとホルムアルデヒドの反応生成物と、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂とエピクロロヒドリンの反応生成物との混合物を含むことを特徴とする、請求項1に記載の回路板。

【請求項8】 コーティングが、さらに有効な量のチキソトロピーを有することを特徴とする、請求項1に記載の回路板。

【請求項9】 コーティングが、さらに可塑剤として機能する、有効な量の低分子量ポリオールを有することを特徴とする、請求項1に記載の回路板。

【請求項10】 エポキシ・ガラス基板を、イミダゾール硬化剤で硬化させることを特徴とする、請求項1に記載の回路板。

【請求項11】 エポキシ・ガラス基板を、テトラプロモ

ビスフェノールAを含む硬化剤で硬化させることを特徴とする、請求項1に記載の回路板。

【請求項12】 a. エポキシを主体とする樹脂系と陽イオン性フォトリソグロウイング剤とを含む陽イオン重合可能なコーティングを用意する工程と、

b. 上記樹脂のエポキシド酸素より実質的に塩基性が大きい遊離化合物を含まない基板を用意する工程と、

c. 基板にコーティングを塗布する工程と、

d. コーティングを重合させる工程と

を含む、回路板の製法。

【請求項13】 さらに、コーティングを化学線に露出する工程と、次いでコーティングを現像する工程と、次にコーティングを硬化させる工程とを含む、請求項12に記載の方法。

【請求項14】 さらに、コーティングをフォトリソグロウイング剤を介して化学線に露出する工程と、次にコーティングを現像する工程とを含む、請求項13に記載の方法。

【請求項15】 請求項12に記載の工程によって製造した回路板。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、回路板製造など各種の工業プロセスに利用する、光結像可能な組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 たとえば、光結像可能な組成物は、従来のエポキシ・ガラス積層板などの下層の基板に塗布することにより、はんだマスク、誘電体、またはその両方として利用できる。その後、他の部分をマスクしながら、フォトリソグラフィ技術を用いて、ボード上の各種の下層構造を露出させ、露出した構造にはんだが塗布できるようにする。はんだを塗布する工程中に、はんだは露出した下層の部品に接着し、残った材料がはんだマスクとして機能する部分には接着できなくなる。

【0003】 小型化のために、より多くの線や構造を回路板上に凝縮するための努力が払われてきた。すなわち、線や構造をより細くし、接近させなければならない。線や構造を接近させると、さまざまな問題が生じる。たとえば、チップをパッド上にはんだ付けする際に、構造と構造との間にはんだのブリッジが形成されるのを防止するために導電性構造を保護し分離するように、十分注意しなければならない。しかし、はんだマスクで保護すべき領域の寸法が減少するにつれて、従来のはんだマスクは「FR4ボード」のような従来のエポキシ・ガラス基板に接着できなくなる場合が多い。マスクがはがれて下層部分が露出した場合、はんだが、保護されない部分にこぼれ、はんだ付けすべき構造と露出した構造との間に望ましくないブリッジが生じ、これが短絡の原因となりやすい。はんだマスクと保護すべき構造との間の接着を改善するため、当業者は、はんだマスクの

組成を改良しようと努めてきた。

【0004】しかし、基板への接着だけがはんだマスクの処方で考慮すべき問題ではない。はんだマスクの材料は、適当な方法で塗布できるように処方する必要がある。たとえば、カーテン・コーティングやスクリーン・コーティングでは、有効にコーティングするためにある種の流動特性が必要である。さらに、はんだマスクは、どれだけの厚みの材料を塗布しても、これを通してフォ

トイニシエータが光分解するように、光または他の露光用放射線を効率よく透過しなければならない。また、その材料をはんだマスクとして使用する場合は、はんだマスクは、顕著な劣化を示したり、下層の基板との接着力が低下したり、失われたりすることなく、はんだ材料の塗布に耐え、回路板のはんだがマスキングされる部分の被覆が保持されるような、適切な物理的、化学的特性を有さなければならない。

【0005】高解像度の細線の光パターン化可能な良好な処方が、米国特許第5026624号明細書に開示されている。しかし、このような処方による従来の"FR 4"回路板への高解像度の細線の光パターン化は限定されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、はんだマスク、または誘電体、あるいはその両方に使用できる液状の光結像可能なコーティングであって、従来のエポキシ・ガラス基板上で良好な像の解像度を示し、感光性陽イオン性イニシエータにより硬化するエポキシ樹脂を含む、コーティングを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、陽イオンで重合したエポキシ樹脂を主体とするコーティングを、アルカリ性の反応生成物を生成しない硬化剤と組み合わせることにより、はんだマスク、誘電体、エッチ・レジストなどの、陽イオンで重合したエポキシ樹脂を主体とするコーティングの良好な解像度が得られる。このコーティングは光結像可能であることが好ましい。このコーティングの製法も提供される。

【0008】エポキシ・ガラス基板、特にFR 4回路板中のエポキシ樹脂を硬化させるのに使用される従来の硬化剤であるジシアンジアミドは、陽イオン性フォ

トイニシエータを含む。このポリオール樹脂は、エビクロロヒドリンとビスフェノールAとの縮合生成物であることが好ましく、分子量が約40,000ないし130,000のものが好ましい。臭素化樹脂は、臭素化ビスフェノールA樹脂のエポキシ化グリシジルエーテルで、融点が約90ないし110℃、分子量が約600ないし2500のものが好ましい。任意選択で、この樹脂系に第3の樹脂、たとえばポリエポキシ樹脂などを添加してもよい。ポリエポキシ樹脂は、重合したはんだマスクの架橋密度を高めるために添加する。このポリエポキシ樹脂は、有効な量ないし樹脂の20% (25 pph) 未満添加することができる。コーティングのエポキシ樹脂に、任意選択で他の樹脂を添加することもできる。

【0009】この樹脂系に、化学線に露出するとエポキシ樹脂系の重合を開始させることができる、陽イオン性フォトイニシエータを添加する。

【0010】

【実施例】陽イオンで重合したエポキシ樹脂を主体とするコーティングを、アルカリ性の反応生成物を生成しない硬化剤と組み合わせることにより、はんだマスク、誘電体、エッチ・レジストなどの、陽イオンで重合可能なエポキシ樹脂を主体とするコーティングの良好な解像度が得られる。このコーティングは光結像可能であることが好ましい。

【0011】エポキシ・ガラス基板は、通常、ガラス布を、エポキシ樹脂と硬化剤、通常はジシアンジアミドを含有する溶液に浸漬またはその他の方法で通過させてコーティングまたは「含浸」させた後、乾燥して溶剤を除去して製造する。この材料は「プリプレグ」と呼ばれ、プリプレグの層を加熱加圧してエポキシ樹脂を溶解、流動させ、硬化剤でエポキシ樹脂の重合を開始させることにより、積層板を形成する。積層板をさらに積層して、複数の層を形成することもできる。回路板の製法は、当業者に周知である。本明細書では、「回路板」の語は、回路を形成済みのものだけでなく、回路板の前駆体も含むものとする。回路板製造の様々な工程で、エッチ・レジスト、誘電体、はんだマスクなどの光結像されるコーティングを使用することができる。

【0012】ある湿度では、ジシアンジアミドと水との反応副生物が、後で塗布し、光結像される、陽イオンで重合可能なエポキシ樹脂を主体とするコーティングの解像度に悪影響を与える。

【0013】プリプレグを水分に露出すると、ジシアンジアミドで硬化させたエポキシ・ガラス基板が、かなり大量のアンモニアその他の塩基性、すなわちアルカリ性の汚染物質を生成する。具体的には、プリプレグが約30%以上の相対湿度で平衡に達すると、アンモニアが大量に生成する。このアンモニアは水とジシアンジアミドの反応生成物であり、この反応は、このような湿度に露出したプリプレグが、プリプレグの積層中に加熱される

と起こる。アンモニアの一部は、得られた基板に残る。光結像可能な、陽イオンで重合可能なエポキシ樹脂を主成分とするコーティング材料中で、陽イオン性フォトイニシエータは、化学線に露出すると、酸を生成する。この酸が、エポキシ樹脂のエポキシ環を開環して、重合を開始させる。陽イオンで重合可能なコーティングを硬化した基板に塗布すると、硬化した基板中に残るアンモニアその他の塩基性反応生成物（遊離化学物質）の一部がコーティング内に拡散し、陽イオン性フォトイニシエータによって生成した酸を中和する。これらの塩基性遊離化学物質の生成量が無視できる場合、またはかなりの量のフォトイニシエータが均一に分散している場合、塩基性汚染物質の影響は無視できる。しかし、利用できるフォトイニシエータの濃度がいずれかの位置でかなり減少すると、これに対応して重合を開始させる酸が減少する。酸の濃度が著しく低下すると、基板からの塩基性汚染物質が酸のかかなりの部分を中和し、このためコーティングのエポキシ樹脂の重合が著しく阻止される。この反応は、コーティングと基板の境界で増大する。これは、そこがアンモニア供給源である基板に最も近いためである。その結果、コーティングが剥離し、解像度が低下する。

【0014】ジシアンジアミドの影響を少なくしたコーティングの処方が開発されたが、従来の硬化剤であるジシアンジアミドの反応生成物が、陽イオンで重合可能なエポキシ樹脂を主成分とするコーティングの解像度に影響を与えることが分かった。そこで、従来のジシアンジアミド硬化剤の代りに、アンモニア、またはエポキシ樹脂中のエポキシドの酸素より相対塩基度の大きい他の塩基性汚染物質を生成することのない硬化剤を使用すると、光パターン化可能なコーティングの解像度が大幅に増大することが分かった。

#### 【0015】コーティング

このコーティングははんだマスクとして使用するように適合されているが、エッチ・レジストや光結像可能な誘電体など、他の用途にも使用できる。代表的なはんだマスク用途の1つでは、コーティングを従来のカーテン・コーティング法により基板上に約13ないし100 $\mu$ mの厚みにコーティングし、乾燥し、露光し、現像する。現像した部分は、はんだを塗布すべき所期の下層のメタライズされた部分が露出する。残ったはんだマスクの材料は硬化し、従来の方法によるはんだの塗布中、はんだマスクとして回路板上に残る。このような用途では、本発明の方式は、カーテン・コーティング法により塗布できるように、適切な流動特性を有するものでなければならず、通常は330ないし700nmの領域である化学線への露出に敏感であり、顕著な吸収がなく、露光用放射線が皮膜を完全に透過することができ、またははんだ付け工程中に劣化することのないような、必要な物理的、化学的特性を有するものでなければならない。通常、は

んだマスクははんだ付け後も回路板上に残り、したがって多くの用途では、はんだマスクは耐火性または難燃性でなければならない。

#### 【0016】コーティング樹脂系

このようなコーティングの処方では、所期の最終生成物を得るために考慮しなければならない、競合する要素が多数ある。これらの種々の必要条件を全て満たすエポキシ樹脂は発見されていないが、本発明による種々のエポキシ樹脂の組合せまたは混合物の処方は、光結像可能な、難燃性のはんだマスク組成物に必要な諸特性を提供する。

【0017】一般に、このエポキシ樹脂系は2種類の樹脂を含有する。1つはエポキシ官能性を有するポリオール樹脂で、たとえばエピクロロヒドリンとビスフェノールAの縮合生成物である高分子量のフェノキシポリオール樹脂である。この種の樹脂で適当なものは、ユニオン・カーバイド社（Union Carbide Corporation）から“PKHC”および“PKHH”の商品名で市販されている。

PKHCは、エポキシド値が1kg当たり約0.03等量、エポキシド当たりの重量が約37,000、Tg（ガラス転移温度）が約98℃である。このポリオール樹脂は、はんだマスクのカーテン・コーティングに必要な流動特性と、物理的特性を有する。

【0018】しかし、多くの用途では難燃性が望まれるが、このポリオール樹脂は適切な難燃性を示さないのので、難燃性と光活性を与えるために第2の樹脂を添加する。この第2の樹脂は、臭素化エポキシ樹脂で、たとえば低分子量で軟化点の高い臭素化ビスフェノールAのグリシジルエーテルである。この種の適当な樹脂は、テトラプロモビスフェノールAのエポキシ化ジグリシジルエーテルであり、現在はローヌプーラン社（Rhône-Poulenc）の1事業部であるハイテクポリマー社（HighTekPolymers Corporation）から、EpiRez 5183の商品名で市販されている。この樹脂は、エポキシド値が1kg当たり約1.5等量、エポキシド当たりの重量が約675、融点が約97℃である。

【0019】上記2種類のエポキシ樹脂を、ある分子量の範囲内になるように選択、一定の比率で混合する。一般に、分子量が一般に40,000ないし130,000の範囲、好ましくは60,000ないし90,000の範囲のポリオール樹脂を、約10ないし90%、好ましくは約28ないし57%、最も好ましくは約36%とするのが適当であることが分かった。分子量が一般に約600ないし2500の範囲、好ましくは約1000ないし1700のエポキシ化した臭素化ビスフェノールAを、約10ないし90%、好ましくは約43ないし72%、最も好ましくは約64%使用することができる。

【0020】任意選択で、第3の樹脂であるポリエポキシ樹脂を樹脂系に添加して、重合したはんだマスクの架橋密度を高め、それによってマスクの熱可塑性を減少さ

せ、熱硬化性を高めることができる。このようなポリエポキシ樹脂には、たとえば分子量が約4000ないし10000の、多官能性ビスフェノールAホルムアルデヒド・ノボラック樹脂がある。この種の適当なポリエポキシ樹脂には、たとえばハイテック・ポリマー社から"Epirez SU-8"の商品名で市販されている八官能性ビスフェノールAホルムアルデヒド・ノボラック樹脂がある。この樹脂は、エポキシ値が1kg当たり約4.7等量、エポキシ当量あたりの重量が約215、融点

が約82℃である。このポリエポキシ樹脂は、重合したはんだマスクの所期の架橋密度を得るのに有効量だけ添加する。ポリエポキシ樹脂は、有効量ないしポリオール樹脂と臭素化樹脂の組合せの約90%、好ましくは約25%添加することができる。

【0021】 具体的組成は、所期の特性が最適になるように選択する。たとえば、PKHCはコーティングされた材料の流動特性を制御し、5183は材料に難燃性と光反応速度を付与し、ポリエポキシ樹脂は重合したはんだマスクの架橋密度を増大させる。

【0022】 各樹脂の量を選択する際には、いずれかの樹脂の濃度を増大させると、その樹脂に付随する特性も増大することはもちろんであるが、いずれかの樹脂の濃度を増大させるには、他の樹脂の濃度を減少させなければならず、その結果それらの樹脂に付随する特性も減少することになる。いずれかの樹脂が、上記の広い範囲の比率より減少すると、その特性が、カーテン・コーティング可能な難燃性で高解像度の光結像可能なはんだマスク材料の特定の目的にとって受け入れられないものになることがある。

【0023】 PKHC量を減少させると、流動特性により、材料を塗布した際に被覆範囲が減少し、得られる材料がもろくなる。5183を減少させると、得られる系の難燃性が減少し、指定された範囲の最低値より少なくなると、その難燃特性がたとえばUL94V0燃焼性要件など、特定の工業要件を満たさなくなる。しかし、どのような量の5183を添加しても、ある程度の難燃性は得られる。

【0024】 したがって、材料の処方バランスをとる際に、これらの必要条件を考慮し、所期の結果を満足する特性が得られるように最終製品を最適化する必要がある。

【0025】 任意選択で、樹脂系にエポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂を添加することができる。エポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂は、光反応速度を増大させるために添加する。適当なこの種の樹脂は、エポキシ等量が約190ないし230、軟化点が約75ないし95℃のもので、ダウ・ケミカル社(Dow Chemical Company)から"Quatrex 3710"の商品名で市販されている。この種の他の適当な樹脂は、エポキシ等量が約235、融点が約99℃のもので、チバ・ガイギー社

(Ciba Geigy) から"ECN 1280"の商品名で市販されている。エポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂は、エポキシ樹脂の全重量100部に対して約3ないし80部(pph)添加することができる。エポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂がQuatrexである場合、エポキシ樹脂の全重量100部に対して約3ないし25部、さらに好ましくは約10部添加する。エポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂がECN 1280である場合、エポキシ樹脂の全重量100部に対して約50部添加することが好ましい。

【0026】 樹脂系に添加できる他の任意選択の樹脂は、脂環式二官能性エポキシ樹脂である。この種の適当な樹脂は、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートであり、ユニオン・カーバイド社から"ERL-4221"の商品名で市販されている。この樹脂はエポキシ等量が約131ないし143、融点が22℃、比重が1.18、概略平均分子量が約262ないし286である。他の適当な樹脂には、ユニオン・カーバイド社から"ERL-4206"の商品名で市販されているビニルシクロヘキセンジオキシド、ユニオン・カーバイド社から"ERL-4324"の商品名で市販されている2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサンメタジオキサン、ユニオン・カーバイド社から"ERL-4399"の商品名で市販されているビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、ユニオン・カーバイド社から"ERL-4200", "ERL-4206", "ERL-4234"の商品名で市販されている脂環式樹脂がある。ERL-4299は、融点が約20℃、比重が1.15、エポキシ等量が約190ないし210、平均分子量が約380ないし420である。ERL-4206は、融点が約55℃、比重が1.09、エポキシ等量が約70ないし74、平均分子量が約140ないし148である。ERL-4234は、融点が約0℃、比重が1.18、エポキシ等量が約133ないし154、平均分子量が約266ないし318である。これらの脂環式樹脂は、反応性が高いため、特に速い光化学速度を付与する。また、これらの脂環式樹脂は可塑剤としても機能する。

【0027】 他のこのような任意選択の樹脂には、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンの反応生成物である低分子量の液状二官能性エポキシ樹脂がある。この種の適当な樹脂は、シェル石油(Shell Oil Company)から"Epox 826"の商品名で市販されている。この樹脂は、エポキシ等量が約178ないし186、密度が1.6g/cm<sup>3</sup>である。Epox 826は、さらに速い光化学速度を提供し、液状であるため、可塑剤としても機能する。

【0028】 3成分樹脂系に添加できる他の任意選択の樹脂は、ポリエーテルトリオールを主成分とするポリブ

ロピレンオキシドである。この種の適当な樹脂は、ユニオン・カーバイドから“LHT-240”の商品名で市販されている。この樹脂は、平均分子量が約725、比重が約1.02、水酸基価が233mg KOH/g、粘度が270cP(252)で、室温で液状である。LHT-240は、可塑剤または処理助剤あるいはその両方として機能する。ERL4221およびLHT-240は、約10%まで、好ましくは約6%添加することができる。

#### 【0029】フォトイニシエータ

化学線に対する適切な光学的応答を得るため、各種のスルホニウム塩、ヨードニウム塩、フェロセン塩などのフォトイニシエータを樹脂系に添加する。この樹脂系は陽イオンで光硬化可能であるので、フォトイニシエータは、放射線への露出により、陽イオン重合を起こすことのできるものでなければならない。特に望ましいフォトイニシエータの1つは、ゼネラル・エレクトリック社 (General Electric Company) からUVE1014の商品名で市販されている、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート錯塩である。ゼネラル・エレクトリック社からUVE1016の商品名で市販されているトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートや、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートなど、他のフォトイニシエータも使用することができる。さらに、光結像の応答速度または波長に対する感受性あるいはその両方を増大するために、アントラセンやその誘導体、またはペリレンやその誘導体などのフォトイニシエータを添加することができる。樹脂系100重量部に対し、通常は約0.1ないし15重量部のフォトイニシエータが必要であり、樹脂系100重量部に対し、約10重量部までの増感剤を使用することもできる。(樹脂系の成分を100%までの百分率で示し、添加剤を樹脂系100重量部に対する重量部で示すのが当分野の慣習であるので、本明細書でもこの方式を使用する。) この樹脂系はさらに、フォトイニシエータと増感剤を除き、50μmの皮膜で、330ないし700nm領域での光の吸収が0.1未満であることを特徴とする。

#### 【0030】助剤

用途により、ある種の助剤を処方に添加することが望ましい場合がある。たとえば、検査または化粧品の目的で、蛍光染料または着色染料を添加することができる。これらは通常100重量部に対して約0.001ないし1重量部添加する。この種の染料の例には、マラカイトグリーンオキサレート、エチルバイオレット、ローダミンBなどがある。さらに、コーティング用途には、コーティング助剤として、たとえばスリーエム社(3M Corp.)から市販されているFluorad FC430などのフッ化ポリエーテル界面活性剤を使用することが望ましい。これらの界面活性剤は、通常100重量部に対

して約0.01ないし1重量部添加する。必要があれば、非晶質の二酸化シリコンや燐蒸シリカなどのチキソトロピー剤を添加して、パターンを通したフラッド・スクリーン塗布またはスクリーン塗布ができるように材料の流動特性を調整することができる。これらの助剤が、コーティングの他の特性を著しく劣化させてはならないことはもちろんである。

#### 【0031】コーティング処方1

PKHC30.0%、Epirez5183 45.0%、EpirezSU-8 25%を、樹脂100重量部に対して5重量部のUVE1014フォトイニシエータ、0.07重量部のエチルバイオレット染料、および0.03重量部の界面活性剤FC430と組み合わせ、光パターン化可能なコーティングを生成した。材料をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶剤中で混合し、固形分を約40%とした。他に指定しない限り、この例1の処方を以下の実験に使用した。

#### 【0032】コーティング処方2

PKHC36%とEpirez5183 64%を、樹脂100重量部に対して5重量部のUVE1014フォトイニシエータ、0.07重量部のエチルバイオレット染料、および0.03重量部の界面活性剤FC430と組み合わせ、光パターン化可能な第2のコーティングを生成した。この材料をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶剤中で混合し、固形分を約40%とした。

【0033】各コーティング処方を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)またはメチルエチルケトン(MEK)溶剤中で混合し、固形分を35ないし50%とした。プロピレングリコールモノメチルエーテル、2-メトキシエタノール、2-メトキシエチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、N-メチルピロリドン、プロピレンカーボネート、γブチロラクトンなど、他の弱い極性溶剤も使用できる。

#### 【0034】基板

基板は、エポキシ樹脂とガラス・ファイバ布からなるエポキシ・ガラス基板が好ましい。回路板の形成に適したガラス布であればどのようなものでもよく、適当なガラス布がいくつか市販されている。実施例で使用した1080ガラス・クロスは、米国サウスカロライナ州アンダーソンのクラーク・シュウェーベル・ファイバークラス社(Clark-Schweibel Fiberglass Corp.)から購入したもので、105ガラス・クロスおよび109ガラス・クロスは、米国ノースカロライナ州ステーツビルスのクラーク・シュウェーベルから購入したものである。104、105、109、106、7628、2116、108、112、2112、116、1080、1675、および7628ガラス・クロスは、米国バージニア州アルタビスタのバーリントン・グラス・ファブリックス

(Burlington Glass Fabrics)、ドイツのインターグラス (Interglass)、フランスのポルシェ (Porshe)、米国ニューヨーク州ニューヨーク市のJ P スティーブンス (J.P. Stevens & Company) およびクラーク・シュウェーベルから購入できる。市販のクロスは通常、基板の樹脂とガラス・クロスとの接着を良くするための結合剤とともに販売されている。このような結合剤はメーカー独自のもので、クロスが発注時に発注することができる。好ましい結合剤には、8212樹脂用のCS718およびCS426、9302樹脂用のCS440、I639、またはCS426がある。

#### 【0035】基板樹脂

基板用には、たとえば、チバ・ガイギー社から"XU8212"の商品名(以下"8212"と称する)で市販されている樹脂など、いくつかのエポキシ樹脂が適している。8212の詳細な化学組成は企業秘密であるため公表されていない。8212のエポキシド当たりの重量が約435ないし500、固形分が70%で、チバ・ガイギー社から"アララダイト (ARALDITE) ECN1280"の商品名で市販されているエポキシクレゾールノボラック樹脂を含んでいる。ECN1280は、オークレゾール・ホルムアルデヒド・ノボラック樹脂とエピクロロヒドリンの反応生成物であるポリエポキシ樹脂であり、エポキシド当たりの重量は約230、平均分子量は約1170、融点は約80℃である。

【0036】他の適当な樹脂は、やはりチバ・ガイギーから商品名" LZ9302" (以下"9302")で市販されている。9302は、メチルエチルケトン中の固形分が71%であり、アララダイトLT8011という商品名のビスフェノールAのジグリシジルエーテルの低分子の重合体と、ECN1280樹脂との混合物である。9302の詳細な化学組成は企業秘密であるため公表されていない。9302を、たとえばアセトンなど、メチルエチルケトン以外の溶剤に分散したものもメーカーから入手することができる。

【0037】他の適当な樹脂は、ダウ・ケミカル社から市販されている"XUS71966. 00L" (以下71966)であり、メチルエチルケトン中の固形分が70%、エポキシド当たりの重量は約352である。71966樹脂は、2種類の樹脂、すなわちフェノールとホルムアルデヒドの反応生成物である重合体17重量%と、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂とエピクロロヒドリンの反応生成物である重合体51重量%の混合物である。残り32重量%は硬化剤である。71966樹脂も、たとえばアセトンなど、メチルエチルケトン以外の溶剤に分散したものをメーカーから入手することができる。

【0038】他の適当な樹脂には、トリス (ヒドロキシフェニル) メタンエポキシノボラック樹脂と、フェノール系硬化剤との混合物であるダウ・ケミカルの"Qua

trex5010"、エポキシド当たりの重量が545ないし565のエポキシ樹脂であるシェル・ケミカル社 (Shell Chemical Company) の"Epon1212"、エポキシド当たりの重量が345ないし375のエポキシ樹脂であるシェル・ケミカル社の"Epon1151"、オークレゾール・ホルムアルデヒド・ノボラック樹脂とエピクロロヒドリンの反応生成物であるポリエポキシ樹脂であるチバ・ガイギーの"ECN1235"、"ECN1273"、"ECN1299"などがある。硬化剤としてジシアングジアミドを必要とする樹脂は適当ではない。

#### 【0039】硬化剤

本発明での使用に適当な硬化剤は、非ジシアングジアミド硬化剤である。適当な硬化剤は、当技術分野で周知のもので、フェノール系硬化剤、たとえばBASF社の2-メチルイミダゾール ("2MI")、アルドリッチ・ケミカル社 (Aldrich Chemical Company) の2-エチル-4-メチルイミダゾール ("2, 4EMI")、などのイミダゾール類などがある。(2MIは硬化反応に関与するが、当分野では促進剤と呼ばれることがある。) 他の適当な硬化剤には、C. A. モリー (Mory) 編、"Epoxy Resins - Chemistry and Technology"、第2版、マーセル・デッカー社 (Marcel Dekker Inc.)、1988年の第4章に記載された無水物硬化剤、同書の第4章に記載されたポリメルカプトン硬化剤、ビスフェノールAや同書の第4章に記載された硬化剤などのポリフェノール硬化剤がある。

【0040】8212樹脂および71966樹脂は、メーカーからテトラプロモビスフェノールA硬化剤とともに市販されている。樹脂メーカーから供給される硬化剤以外に、他の硬化剤を添加することもできる。

#### 【0041】促進剤

樹脂によっては、促進剤を必要とするものがある。9302樹脂は、たとえばテトラメチルブタンジアミン (TMDBA) やベンジルジメチルアミン (BDMA) などの促進剤を必要とする。これらはアルドリッチ・ケミカル社およびアンカー・パシフィック社 (Anchor Pacific Inc.) から市販されている。促進剤の使用は、当業者には周知である。

#### 【0042】エポキシ・ガラス基板の製造

基板樹脂パッケージは、通常溶剤に溶解したものを硬化剤とともに入手することができるが、これをさらに硬化剤、促進剤、およびMEKと混合する。次に、ガラス布を樹脂混合物中を通過させ、ローラで計量して厚みが均一のウェブを得る。次にこのウェブをオープンで約120ないし180℃で、樹脂が重合を開始し、ウェブがべたつかなくなるまで乾燥する。このウェブを所期の寸法のシートに切断して、「プリプレグ」を得る。その後、プリプレグを金属または他の導電性の層にはさみ、積層プレスで、積層装置に応じて約175℃で約2時間加圧して、"NIP"や"コア"などの製品を得る。このエポキ



シ・ガラス基板の製造法は、当分野で周知である。

【0043】本明細書では、「エポキシ・ガラス基板」の語は、プリプレグ、メタライズしたプリプレグ、NIP、積層板、その他回路板の製造で使用または形成される全てのエポキシ・ガラス材料を含むものとする。

【0044】硬化した基板上的コーティングの評価  
ジシアンジアミドで硬化させたプリプレグを含む基板およびジシアンジアミド以外の硬化剤で硬化させたプリプレグを含む基板を、上記のコーティングと組み合わせて評価した。下記の例の各基板は、処方1または処方2のコーティングで、75番のワイヤ・ロッドを使用して被覆し、約20分風乾した後、約125℃で約10分オープンで乾燥した。どちらの処方でも、ワイヤ・ロッドを使用して、基板上にうまくコーティングできた。次に、このコーティングを中圧水銀灯により、1350mJ/cm<sup>2</sup>の紫外放射線に露出した。紫外放射線を、はんだマスクを除去すべき部分が不透明な、ジアゾ・フォトツ

ール・テスト・パターンを通過させた。ストーファ21ステップ・ウェッジを、フォトツールの透明部分の下に置いた。紫外放射線に露出した後、回路板を125℃で15分ベーキングして、スルホニウム塩の光分解生成物によって開始される架橋反応を促進させた。ベーキング温度は100ないし150℃、時間は2ないし15分とした。次にはんだマスクをブチロラクトンで約90秒現像し、約1.4kg/cm<sup>2</sup>のスプレイ圧力で未露光の材料を除去した。はんだマスクの硬化は、はんだマスクを約2J/cm<sup>2</sup>の紫外放射線に露出した後、約150℃で約60分オープンでベーキングして実施した。

【0045】例1および例2

基板のサンプルを約25×38cm(10×15インチ)のパネルに切断し、処方1のコーティングでコーティングした。その結果を表1に示す。この実験を繰り返す、その結果を表2に示す。

【表1】

例	ガラス布	樹脂	硬化剤 (E.P.h)	保持ステップ		最小保持時間 (ミル)	ヘーズ (ミル)
				ジアゾ外 (ミル)	ジアゾ下 (ミル)		
1	1080	9302	DICY 3.0	5.8	2.9	1.00	7070
2	1080	9302	DICY 3.0	5.0	2.0	2.0	5178
3	1080	9212	2MI 0.125, TBRA	6.0	4.0	1.0	1010
4	1080	71965	2MI 0.096, TBRA	7.0	4.9	1.0	1717
5	1080	9302 対照	DICY 3.0	5.0	2.0	2.5	1.060

1:厚さ約60ミル

2:厚さ約10ミル

DICY:ジシアンジアミド硬化剤、3重量部

pph:樹脂100重量部に対する重量部

注:例1と5は、現像時間が90秒でなかった可能性があり、したがって報告されたヘーズ値は不自然に低い可能性がある。

ヘーズ:アンダーカットの量

TBRA:メーカーから提供されたテトラブリスフェノールA硬化剤

【表2】

15

16

例	ガラス布	樹脂	硬化剤 (pph)	保持ステップ		最小保持線 — (ミル)	ヘーズ (ミル)
				ジアップ外 (ミル)	ジアップ下 (ミル)		
1A	1080	9302 <sup>1</sup>	DICY 3.0	5.4	2.1	1.5	.8304
2B	1080	9302 <sup>2</sup>	DICY 3.0	5.0	2.0	1.5	.7297
3C	1080	8212	2MI 0.125, TBA	6.0	3.0	1.0	.1010
4D	1080	71908	2MI 0.096, TBA	7.0	4.3	1.0	.1205
5E	1080	9302 対照	DICY 3.0	5.6	3.0	1.5	1.0130

1: 厚さ約60ミル

2: 厚さ約10ミル

注: 例3は、反転ジアップを通して露光した

pph: 樹脂100重量部に対する重量部

ヘーズ: アンダーカットの量

DICY: ジンファンジアミド

TBA: メーカーから提供されたテトラブロモビスフェノールA硬化剤

## 【0046】例3

種々の量の基板樹脂をガラス布と組み合わせて、様々な厚みの基板を作成した。両方のコーティング処方を評価

した。その結果を表3に示す。

【表3】

例	樹脂	C	コーティング	硬化剤 (pph)	保持ステップ		最小保持時 (ミル)	ヘーズ (ミル)
					ジアゾ外 (ミル)	ジアゾ下 (ミル)		
1	8212	S	処方1	TBBA	7.0	4.0	1.0	3750
2	8212	R	"	ZMI	6.9	4.0	1.0	<.10
3	71966	S	"	TBBA	7.0	4.3	1.0	4877
				ZMI				
4	71966	R	"	O.096, TBBA	7.0	4.1	1.0	<.10
				ZMI				
5	9302 <sup>L</sup>	S	"	O.096, TBBA	5.0	2.0	4.0	1.5176
				DICY				
6	9302 <sup>L</sup>	R	"	DICY	5.0	2.0	3.5	1.1576
7	9302 <sup>M</sup>	S	"	DICY	5.0	2.0	4.0	1.4994
8	9302 <sup>H</sup>	R	"	DICY	5.0	2.0	3.5	1.3229
9	9302	R	"	DICY	5.8	2.8	2.5	1.0597
10	8212	S	処方2	ZMI	11.3	9.0	1.5	<.10
11	8212	R	"	O.125, TBBA	12.0	9.0	1.0	<.10
				ZMI				
12	71966	S	"	O.125, TBBA	12.0	9.3	1.0	#
				TBBA				
13	71966	R	"	TBBA	11.6	9.0	1.0	#
14	9302 <sup>L</sup>	S	"	DICY	8.8	5.2	3.0	<.10
15	9302 <sup>L</sup>	R	"	DICY	8.3	5.3	2.5	#
16	9302 <sup>M</sup>	S	"	DICY	9.0	5.2	3.0	<.10
17	9302 <sup>H</sup>	R	"	DICY	8.0	5.0	2.0	<.10
18	9302	"	"	DICY	9.0	6.0	2.0	#
対照								
19	9302	"	"	DICY	5.0	1.3	2.5	1.0789
20	9302	"	"	DICY	5.0	1.9	3.0	<.10

C: 銅フォイルのプリプレグ側

R: 粗面側

S: 平滑側

\*: データなし

H: 高ビックアップ、樹脂約50-63%

L: 低ビックアップ、樹脂約51-54%

pph: 樹脂100重量部に対する重量部

DICY: ジシアンジアミド、3重量部

ヘーズ: アンダーカットの量

TBBA: メーカーから提供されたテトラプロモビスフェノールA硬化剤

## 【0047】例4

全てのサンプルを処方1でコーティングした。ただし、

異なるガラス布を比較した。

【表4】

例	クロス	樹脂	促進剤 (重量部)	溶媒 (pph)	硬化剤 (pph)	保持ステップ		最小保持線 (ミル)	ヘーズ (ミル)
						ジアソ外 (ミル)	ジアソ下 (ミル)		
1	1080	9302 対照	TMBDA 0.24	EGME 50	DICY	5.0	2.0	4.5	1.38
2	1080	9302	TMBDA 0.24	EGME 37	DICY	4.5	1.7	5.0	1.94
3	109	9302	-	MEK 35	2,4EMI 1.0	5.6	3.0	1.0	<.1
4	109	8212	-	MEK 35	2MI 0.13 TBBA	6.1	4.0	1.0	<.1
5	105	9302	TMBDA 0.24	EGME 50	DICY	4.5	1.8	4.5	1.58
6	105	9302	TMBDA 0.24	EGME 50	DICY	4.0	2.0	4.5	1.74
7	105	9302	TMBDA 0.24	EGME 37	DICY	4.0	1.7	5.0	1.47
8	105	9302	TMBDA 0.24	EGME 37	DICY	4.0	1.0	4.5	1.57
9	109	9302 対照	TMBDA 0.24	EGME 37	DICY	5.9	3.2	1.5	.99

pph: 樹脂100重量部に対する重量部

ヘーズ: アンダーカットの量

TBBA: メーカーから提供されたテトラブロモビスフェノールA硬化剤

## 【0048】例5

全てのサンプルで1080ガラス・クロスを使用し、処

方1でコーティングした。

【表5】

例	樹脂	促進剤 (重量部)	硬化剤 (pph)	保持ステップ		最小保持線 (ミル)	ヘーズ (ミル)
				ジアソ外 (ミル)	ジアソ下 (ミル)		
1	9302	BDMA 0.4	DICY 3.0	6.0	3.4	1.5	1.03
2	9302	TMBDA 0.3	2MI 1.0	6.0	3.4	2.5	<.20
3	9302	NONE	2MI 0.15 DICY 3.0	6.1	4.1	1.5	.48
4	9302	TMBDA 0.3	DICY 3.0	6.1	3.7	2.5	.50
5	9302 対照	TMBDA 0.24	DICY 3.0	5.5	2.8	2.0	1.15

pph: 樹脂100重量部に対する重量部

ACC: 促進剤

ヘーズ: アンダーカットの量

【0049】コーティングした基板を最小線幅およびコーティングの線上のアンダーカットの程度について評価した。露出線量はジアソ・フォトリソの下に置いたストリーファ21ステップ・ウェッジで監視した。ステップ・ウェッジの値が高いほど、コーティングの紫外線に対する感度が高い。したがって、表4の例4は、値が6.1であり、同じ露出線量で値が4である例6の約2倍の速度である。表1および表2で非ジシアンジアミド硬化剤を使用した例、たとえば例3および4は、ジシアンジアミドで硬化した基板より光化学速度が良好であった。

表3ないし5でも同様に、非ジシアンジアミド硬化剤で硬化したサンプルは良好な光化学速度を示した。

【0050】「最小保持線幅」は、特定の処方で達成できる最小のコーティング線幅を表し、解像度の尺度となるものである。アンダーカットが大きいと、線は完全にアンダーカットになり、現像時に洗い流されてしまう。最小線幅が50μmまたはそれ以下になるコーティングが望ましい。保持される線幅を評価するため、25ないし125μmの範囲の異なる線幅のテスト・パターンを使用して、コーティングを光結像した。各線幅ごとに合

計28本の線を結像した。最小保持線幅は、28本の線がすべてそれぞれの長さ全体に沿って存在する、最小の線幅である。表1および2の例3および4で、非ジシアンジアミド硬化剤で硬化した基板は、同程度の解像度を達成した例1を除き、ジシアンジアミドで硬化した基板より良好な解像度を示した。同様に、表3ないし5の非ジシアンジアミド硬化剤で硬化したサンプルは、ジシアンジアミドで硬化したサンプルよりより良好な最小保持線幅の値を示した。

【0051】表には、コーティングの線に沿ったアンダーカットの量の値も示す。コーティングのアンダーカットの線の縁部は、光学顕微鏡で観察すると、ぼやけた白っぽい色を示す。このヘーズは、線の縁部から内側に、線の表面下のアンダーカットの量に相当する距離だけ延びている。このヘーズを、線の長さ全体にわたって数カ所で測定し、平均した。コーティングの線に沿ったアンダーカットは、13 $\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。表1および2の例3および4で、非ジシアンジアミド硬化剤で硬化した基板は、ヘーズが、すなわちアンダーカットがジシアンジアミドで硬化した基板より著しく少ない。同様に、表3ないし5の非ジシアンジアミド硬化剤で硬化した基板のコーティングは、ジシアンジアミドで硬化した基板のコーティングよりヘーズが著しく少ない。

【0052】表1ないし5のデータは、一般に、本発明のコーティング処方が、ジシアンジアミドを含有しない基板上で、ジシアンジアミドで硬化した基板で同様な方法で処理した同一のコーティングより、保持ステップが高く、保持線幅の値が小さいことを示している。

#### 【0053】発明の実施

まず、非ジシアンジアミド硬化剤で硬化した基板を購入し、または当業者に周知の方法もしくは上記の方法で製造する。基板をコーティング組成物でコーティングし、乾燥して溶剤を除去する。乾燥工程は、当業者に周知のものであるが、約20ないし30℃で約20分乾燥した後、約125℃で10ないし約20分乾燥するとよいこ

とが分かった。次に組成物をフォトリソを介して化学線に露出して結像させる。次に組成物を約80ないし140℃で約5ないし20分間ベーキングし、現像する。次に組成物を約1ないし6 $\text{J}/\text{cm}^2$ 、好ましくは2 $\text{J}/\text{cm}^2$ の紫外線に露出し、約130ないし約160℃、好ましくは約150℃で約30ないし約90分、好ましくは約50分オープンでベーキングして硬化させる。

【0054】コーティングをはんだマスクとして使用する場合は、回路基板の金属導体上の表面酸化物を希塩酸による洗浄などで除去してからコーティングを塗布する。ベンゾトリアゾールなどの酸化防止剤を塗布した後、回路板を様々な方法ではんだ付けすることができ。本明細書に記載のはんだマスクに使用する工程は、ウェーブはんだ付けと気相はんだ付けの2つである。ウェーブはんだ付けは、回路板の上に部品を置き、はんだ付けする金属表面にフラックスをコーティングし、全体を溶融したはんだの流れているウェーブを通過させるものである。気相はんだ付けは、フラックスと固体のはんだからなるはんだペーストをスクリーン印刷または他の適当な方法で回路板上の露出した金属表面に塗布するのである。基板上に部品を置いた後、全体をはんだの融点より高い温度に保った蒸気中を通過させる。

【0055】本発明は、特に非ジシアンジアミド硬化剤で硬化させた基板上で使用するのに適した、はんだマスク材料用の処方として記述したが、保護コーティングやエッチ・レジストなど、他の目的にも使用できる。

【0056】異なる用途または異なるコーティング法を使用する場合、異なる必要条件を満たすために材料および工程にある種の変更が必要になることがある。たとえば、カーテン・コーティングの代わりにローラ・コーティングまたはスクリーン・コーティングを使用する場合、異なる溶剤を使用し、流動特性をカーテン・コーティングに最適なものから、異なる種類の用途に適したものに変更することが望ましいことがある。

フロントページの続き

(72)発明者 ドナルド・ヘルマン・グラッツェル  
アメリカ合衆国18834、ペンシルベニア州  
ニュー・ミルフォード、アール・ディー・  
ナンバー2、ボックス274

(72)発明者 ジョン・リチャード・メルツ  
アメリカ合衆国13760、ニューヨーク州エ  
ンディコット、グランドビュー・ブレース  
2623

(72)発明者 ジョエル・ラリー・ロス  
アメリカ合衆国13760、ニューヨーク州エ  
ンディコット、ブロード・ストリート  
701

(72)発明者 デーヴィッド・ジョン・ラッセル  
アメリカ合衆国13732、ニューヨーク州ア  
パラチン、リリー・ヒル・ロード 1913

(72)発明者 ローガン・ロイド・シンプソン  
アメリカ合衆国13732、ニューヨーク州ア  
パラチン、オーブリアン・アベニュー 31